

Ar 离子注入 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜中 微结构变化的透射电子显微镜研究

李贻杰 熊光成 甘子钊

北京大学物理系, 北京 100871

任琮欣 邹世昌

中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室, 上海 200050

1992年4月6日收到

Ar 离子注入 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜后, 不仅会引起样品超导转变温度 T_c 和临界电流密度 J_c 的下降, 还会使样品的正常态由金属型变为半导体型。透射电子显微镜观察发现在小剂量 ($< 5 \times 10^{12} \text{Ar/cm}^2$) 注入情况下, 样品的晶格结构几乎不受影响。随着注入剂量的增加, 晶格损伤越来越严重, 最终变成非晶态。对实验结果的分析表明, Ar 离子注入引起 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜超导性能的变化主要与 O 原子子晶格的无序化过程有关。

PACC: 7465; 7475; 7490

一、引 言

随着高温超导研究的不断深入, 在样品制备和基础研究方面都已经取得了很大的进展。目前, 关于高温超导应用和超导机理的探讨已成为该领域研究工作的焦点。特别是在 Si, Al_2O_3 等实用型衬底材料上已经成功地制备出高质量的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 外延超导薄膜^[1-6], 这使高温超导材料的应用有可能首先在弱电应用方面(微电子学领域)取得突破。在制造有关超导器件时, 往往需要人为地控制薄膜的超导转变温度 T_c 和临界电流密度 J_c 。考虑到氧化物高温超导体的超导性能对于其结构无序和化学无序都非常敏感, 所以利用离子注入或离子辐照产生的缺陷态可以有控制地改变材料的超导性能, 以达到制备器件时的特殊要求。因此, 高温超导材料的离子束改性研究不仅能为超导电子器件的制备提供有效的途径, 而且还能为超导机理的探讨提供实验数据。自从高温超导体发现以来, 关于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导材料离子辐照方面的研究工作已有不少报道, 辐照离子包括电子^[7]、中子^[8]、质子^[9]、 α 粒子和其它许多重离子^[10]。但对于离子辐照引起超导性能变化的机理目前尚不清楚。

本文在研究了离子注入对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜超导性能影响的基础上^[11], 利用透射电子显微镜 (TEM) 和 X-射线衍射对 Ar 离子注入 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 外延超导薄膜后引起的微观结构变化进行了研究。根据实验结果对离子注入引起结构变化的机理进行了讨论。

二、样品制备与实验方法

实验所用的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜样品是用直流磁控溅射法制备的。溅射气体为氩氧混合气体,其分压比为 $\text{Ar}:\text{O}_2 = 2:1$,预真空度低于 $6.7 \times 10^{-4} \text{Pa}$,工作气压为 80Pa 。溅射靶为严格按(123)配比的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导靶,直径为 50mm 。放电电压为 110V ,电流为 450mA 。在薄膜生长过程中,可直接获得(123)超导相。用于离子注入的样品其零电阻转变温度在 90K 左右,临界电流密度超过 $10^6 \text{A}/\text{cm}^2$ (在 $T = 77 \text{K}$, $H = 0$ 条件下)。薄膜厚度为 $2000 \text{\AA}$,薄膜结构与衬底取向有关,在(100)取向 SrTiO_3 衬底上,薄膜具有 c 轴垂直于衬底表面的取向,而在(110)取向 SrTiO_3 衬底上, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜则是沿(103)方向外延生长的。

样品的离子注入在 IM-200M 注入机上进行。Ar 离子注入剂量在 $1.2 \times 10^{11} - 2 \times 10^{16} \text{Ar}/\text{cm}^2$ 范围内,注入能量为 180keV 。注入前用 Monte-Carlo TRIMM-89 程序模拟计算了不同种类、不同能量的离子在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中的射程与损伤分布。计算表明, 180keV Ar 离子的平均射程为 $1000 \text{\AA}$ 左右,正好处于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜的中央。这样,注入引起的损伤和缺陷基本上均匀地分布在样品中,为了测量 Ar 离子注入引起样品电学性能的变化,注入时用铝箔作为掩膜以保证 Ar 离子只注入在相邻两个电极之间的桥区。注入样品的 X-射线分析在 Rigaku D/max-A 12kW 转靶衍射仪上进行。TEM 样品的制备采用横断面法,先沿剖面方向机械减薄,然后在液氮温度下离子减薄成电子显微镜可观测试样。TEM 分析在 JEOL JEM-200CX 透射电子显微镜上进行,观测时电子显微镜的加速电压为 200kV ,点分辨率为 $0.25 - 0.26 \text{nm}$ 。

三、实验结果与讨论

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜经 Ar 离子注入后, J_c 和 T_c 随着注入剂量的增加都要下降,但 J_c 下降得更快。事实上,离子注入对 J_c 的影响比 T_c 的影响要大得多。图 1 给出样品经 180keV Ar 离子注入后临界电流密度 J_c (在 $T = 77 \text{K}$, $H = 0$ 条件下)与注入剂量之间的关系。样品未经注入时,临界电流密度 J_c 为 $3.1 \times 10^6 \text{A}/\text{cm}^2$ 。从图中可看出,很低的注入剂量 ($1 \times 10^{12} \text{Ar}/\text{cm}^2$) 就使 J_c 下降 3 个数量级。随着注入剂量的增加, J_c 单调下降,且是非线性的。小剂量注入后, J_c 的急剧下降说明注入离子在样品中造成的缺陷态对超导性能有很大的破坏作用,使薄膜中出现了许多弱连接。当注入剂量增加到 $5 \times 10^{12} \text{Ar}/\text{cm}^2$ 时, J_c 几乎降为零,但此时样品的零电阻转变温度仍然在 77K 以上,这说明 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜的载流特性对离子注入产生的缺陷非常敏感。如果薄膜起初的临界电流密度比较低 ($< 10^5 \text{A}/\text{cm}^2$),则很小剂量的离子注入也会使 J_c 很快降为零。只有高质量的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 外延薄膜才能经得起高能离子的轰击,仍然具有超导电性。这一实验结果表明,离子注入可以对超导薄膜的临界电流密度 J_c 进行有效调制,在样品中形成一定的弱连接区域,以此来制造超导电子器件,如约瑟夫森结等。离子注入技术还可以使现有的超导薄膜工艺与传统的半导体工艺有机地结合起来,从而为高温超导材料在微电子

学领域中的应用提供条件。

在小剂量注入情况下,样品的零电阻转变温度几乎保持不变。只有当注入剂量超过

$5 \times 10^{12} \text{ Ar/cm}^2$ 时,样品的 $R(T)$ 曲线才发生了明显的变化。图 2 给出样品的超导转变温度与 Ar 离子注入剂量之间的关系。实验中发现,样品的零电阻转变温度随着注入剂量的增加逐渐减小。当 Ar 离子注入剂量超过 $1.2 \times 10^{13} \text{ Ar/cm}^2$ 时,样品的超导电性基本消失,并且在正常态样品由金属型变成了半导体型。随着注入剂量的进一步增加,样品的室温电阻率也越来越大,当注入剂量达到 $5 \times 10^{14} \text{ Ar/cm}^2$ 时,样品变成了无定形态,室温电阻率增加了近 7 个数量级,如图 3 所示。

因为高温超导体的平衡热力学相图非常复杂,所以薄膜的结构和超导性能与制膜工艺有很大的关系。这与传统的低温超导体是不同的。在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜中,Ar 离子注入引起的变化即包含某些本质的变化,也包含非本质的变化。要

想了解这些变化的本质,首先要保证样品的单相性、均匀性和重复性。实验中发现,如果样品的质量较差,随着注入剂量的增加,超导电性很快消失。对于高质量的外延薄膜而言,其抗辐照性能要好得多,这种差别正是由于结构不同造成的。在 YBCO 多晶膜中,除

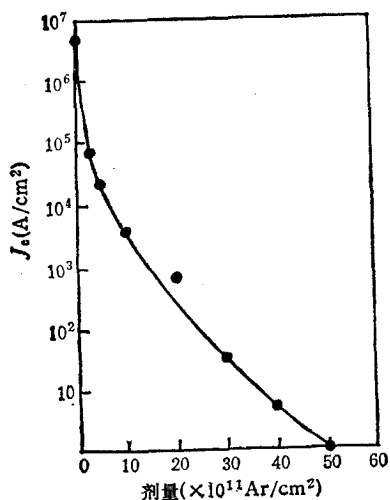


图 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜临界电流密度 J_c ($T = 77\text{K}$, $H = 0$ 条件下)与 Ar 离子注入剂量之间的关系

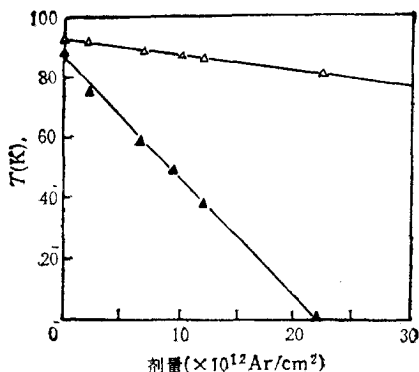


图 2 超导转变温度与 Ar 离子注入剂量之间的关系 $\triangle$ 为 T_c^{onset} ; $\blacktriangle$ 为 T_c^{offset}

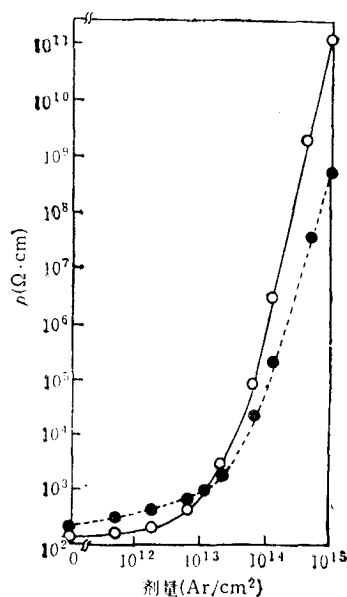


图 3 正常态电阻率 ρ 与 Ar 离子注入剂量之间的关系 $\circ$ 为 $T = 100\text{K}$; $\bullet$ 为 $T = 300\text{K}$

了(123)超导相外,还存在晶界区域的非超导相。这是制约临界电流密度的主要因素。同时,注入离子很容易在晶界处产生新的缺陷,沿晶界蚕食晶粒,使晶界宽度增加,从而破坏了样品中各晶粒内部超导波函数之间的相互耦合,使样品失超。显然对于多晶膜而言,非超导的晶界区域的变化会掩盖晶粒内部超导相的变化,只有高质量的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 外延膜,才能反映出(123)相结构本身的变化情况。

图 4(见图版 I)给出(100)取向 SrTiO_3 衬底上 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜经不同剂量 Ar 离子注入后的 TEM 照片。从图 4 中可看出,未注入样品具有完整的晶体结构, c 轴垂直于衬底表面。经 $5 \times 10^{12} \text{Ar}/\text{cm}^2$ 的小剂量注入后,样品的晶体结构并没有发生明显的变化,如图 4(b) 所示。当注入剂量超过 $3 \times 10^{13} \text{Ar}/\text{cm}^2$ 时,超导电性完全消失,样品的 X-射线衍射谱中已不存在任何衍射峰,但在 TEM 照片上仍然能观察到一个个孤立的小晶粒(图 4(c)),由于这些小晶粒的晶格结构受到了严重损伤,所以在 X-射线衍射谱中观察不到峰。

图 5(见图版 II)给出以(110)取向 SrTiO_3 为衬底的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜经不同剂量 Ar 离子注入后的 TEM 照片。离子注入前,在(110)取向 SrTiO_3 衬底上,YBCO 薄膜是沿(103)取向方向外延生长的,[见图 5(a)]经 $5 \times 10^{14} \text{Ar}/\text{cm}^2$ 注入后,除了一些小晶粒外,其它区域都变成了非晶态(图 5(b))。当注入剂量进一步增加到 $1 \times 10^{15} \text{Ar}/\text{cm}^2$ 时,样品完全变成了非晶态(图 5(c))。这说明在(100)和(110)两种取向的衬底上生长的 YBCO 薄膜在离子注入过程中,其结构的变化规律基本相同。

关于离子注入引起样品超导性能变差乃至消失的原因,我们认为主要是离子注入过程中产生的缺陷造成的。对于多晶膜,可当作颗粒超导体来看待。整个薄膜由超导晶粒和非超导的晶界构成。晶界处的化学配比往往偏离(123),多为析出物,所以其导电行为可能类似于金属,也可能类似于绝缘体,这样,多晶超导薄膜实质上由许多超导体-非超导体-超导体(SNS)结组成。离子注入前,不同晶粒的超导波函数之间能够很好地耦合起来,表现出宏观量子效应。此时,样品的临界电流实际上就是通过所有这些 SNS 结的最大电流之和。由于多晶薄膜内部本身就存在弱连接,所以临界电流密度没有单晶膜高。多晶超导薄膜经离子注入后,晶界必然要变宽。这是由于一方面晶界处很容易产生新的缺陷;另一方面,晶界本身又相当于缺陷聚集团,对晶粒内部产生的缺陷具有一定的吸引作用。就 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜而言,其超导相干长度很小,只有几十埃^[12],所以即使离子注入使晶界宽度发生微小的变化也是以破坏各晶粒内部超导波函数之间的相互耦合,使各晶粒之间的连接状态变得很差,从而导致零电阻转变温度下降,直到最终超导电性完全消失。

高质量的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 外延薄膜则不同,其内部本身并不存在弱连接。在小剂量注入情况下,注入离子引起的缺陷只能是点缺陷,且缺陷密度很小。计算表明,当 Ar 离子注入剂量为 $1 \times 10^{13} \text{Ar}/\text{cm}^2$ 时,位移原子数与总原子数之比(DPA)还不到 1%,所以对超导性能的影响也相应地小一些。随着注入剂量的增加,缺陷密度达到一定的程度后,超导转变温度才会发生明显的变化。在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 晶胞内,由于各原子之间化学键强度和原子质量不同,所以离子注入对不同种类原子的作用也不同。在低剂量注入情况下,晶胞的整体结构不可能被破坏,只能是个别原子离开正常的晶格位置。在核碰撞过程中,

质量越轻的原子越容易离开正常的晶格位置,并且由于在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 体系中, a - b 平面内本身就存在氧原子空位,所以在注入离子与晶格原子的碰撞过程中,氧原子最易离开正常的晶格位置而成为间隙原子。我们用 Monte-Carlo TRIMM-89 程序模拟计算了 Ar 离子注入 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 体系后 晶格空位的分布曲线,如图 6 所示。从图 6 中可以看出,在同一深度、同一剂量下,氧原子的空位最多。这说明在 Ar 离子注入过程中,首先受到破坏的是氧原子子晶格。根据以上分析我们认为 Ar 离子注入 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜后,输运特性的变化主要与氧原子的无序化过程有关。离子注入引起的结构相变可概括为以下三个过程。(1) 当注入剂量小于 $1.2 \times 10^{13} \text{Ar}/\text{cm}^2$ 时,注入离子通过碰撞使一部分氧原子离开了正常的晶格位置成为间隙原子,此时缺陷以点缺陷为主。样品仍具有正交相结构。但由于 Ar 离子注入引起的缺陷态起着载流子散射中心的作用,所以样品的正常态电阻增加,且 J_c 和 T_c 值下降;

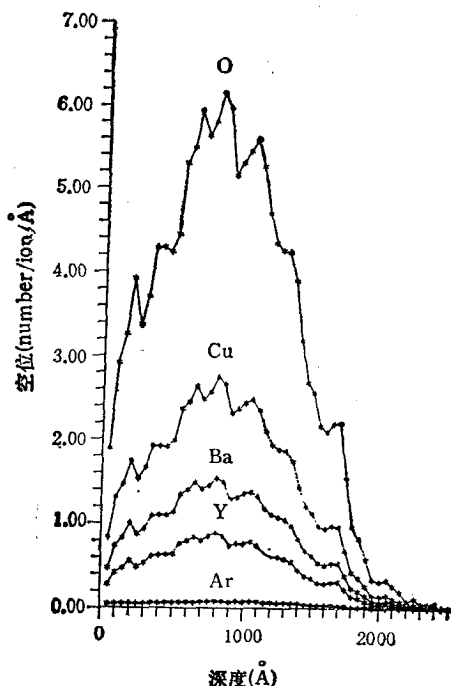


图 6 180keV Ar 离子注入 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 外延薄膜后的空位分布曲线。模拟计算程序为 Monte-Carlo TRIMM-89

(2) 在 $1.2 \times 10^{13} - 5 \times 10^{14} \text{Ar}/\text{cm}^2$ 的注入剂量范围内,样品的超导电性完全消失,结构变成了四方相,晶格也受到了严重的损伤,随着注入剂量的增加不仅氧原子子晶格,而且其它原子的子晶格都遭到了破坏;(3)经高剂量 ($> 5 \times 10^{14} \text{Ar}/\text{cm}^2$) Ar 离子注入后,样品完全变成了非晶态,并且表现出许多绝缘体的性质。

四、结 论

Ar 离子注入 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜后会引引起输运特性及微观结构的变化。电学测量发现样品的临界电流密度 J_c 和超导转变温度 T_c 可以通过 Ar 离子注入的手段来进行控制,并且对 J_c 的影响比 T_c 要大得多。经高剂量的 Ar 离子注入后,样品从金属型变成了半导体型,并最终成为绝缘体。TEM 和 X-射线衍射测量发现,随着注入剂量的增加,样品结构发生了正交-四方相变,经高剂量注入后成为非晶态。我们认为 Ar 离子注入 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜后引起超导性能的变化主要是氧原子子晶格无序化造成的。实验结果表明这些变化在室温下处于亚稳状态,所以可用来对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜进行图形加工及制造有关的超导电子元件。

- [1] M. S. Dilorio, S. Yoshizumi, K. Y. Yang, J. Zhang and M. Maung, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 2552.
- [2] K. H. Young, G. V. Negrete, R. B. Hammond, A. Inam, R. Ramesh, D. C. Hart and Y. Yonezawa, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 1789.

- [3] J. B. Barner, C. T. Rogers, A. Inam, R. Ramesh and S. Bersey, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 742.
- [4] H. Takahashi, Y. Aoki, T. Usui, R. Fromknecht, T. Morishita and S. Tanaka, *Physica C*, **175**(1991), 381.
- [5] I. D. Raistrick, M. Hawley, J. G. Beery, F. H. Garzon and R. J. Houltsoo, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 3177.
- [6] D. K. Fork, F. A. Ponce, J. C. Tramontana and T. H. Geballe, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 2294.
- [7] D. Bourgault, S. Bouffard and M. Toulemonde, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 6549.
- [8] G. J. Clark, A. D. Marwick, R. H. Koch and R. B. Laibowitz, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 139.
- [9] V. F. Zelenskij, I. M. Neklyudov, Y. T. Petrusenko, A. N. Sleptsov and V. A. Finkel, *Physica C*, **153-155**(1988), 850.
- [10] A. D. Marwick, G. J. Clark, D. S. Yee, R. B. Laibowitz, G. Loleman and J. T. Cuomo, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 9061.
- [11] Li Yijie, Ren Congxin, Chen Guoliang, Chen Jianmin, Yang Jie and Zou Shichang, *Solid State Commun.*, **76**(1990), 603.
- [12] J. Moreland, A. F. Clark and L. F. Goodeich, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8711.

TEM STUDY OF MICROSTRUCTURAL CHANGES INDUCED BY AR ION IMPLANTATION IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ SUPERCONDUCTING FILMS

LI YI-JIE, XIONG GUANG-CHENG, GAN ZI-ZHAO

Department of Physics, Peking University, Beijing 100871

REN CONG-XIN, ZOU SHI-CHANG

Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050

(Received 6 April 1992)

ABSTRACT

Ar ion implantation induced superconductivity change and structural change in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ epitaxial films have been studied. After implantation, not only J_c and T_c of the samples decreased with the increasing of Ar ion fluence, but also a metal-to-semiconductor transition occurred. The TEM photographs showed that the lattice frame of the implanted samples was nearly unchanged under low fluence. Only at high fluence, the structure was completely destroyed. According to the experimental results, we suggest that the degradation of J_c and T_c may mainly result from the disordering of oxygen sublattice.

PACC: 7465; 7475; 7490